

T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLE BAZI viç-DİOKSİMLERİN GEÇİŞ METAL
SEÇİCİLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

97755

HAZIRLAYAN
MUSTAFA TEKE

DANIŞMAN: Yrd.Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK

EYLÜL-2000

MUĞLA

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLE BAZI vic-DİOKSİMLERİN GEÇİŞ METAL
SEÇİCİLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HAZIRLAYAN
MUSTAFA TEKE

Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans”

Diploması Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 04/08/2000

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 04/09/2000

Tezin Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK

Jüri Üyesi: Yrd.Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK

Jüri Üyesi: Yrd.Doç.Dr. Mehmet Ali ÖZLER

Jüri Üyesi: Yrd.Doç.Dr.Yunus ÇENGELÖĞLU

Enstitü Müdürü: Doç.Dr. Mustafa İŞİLOĞLU

EYLÜL – 2000

MUĞLA

YEMİN

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Spektroskopik Yöntemle Bazı vic-Dioksimlerin Geçiş Metal Seçiciliklerinin İncelenmesi” adlı çalışmanın, tarafımdan bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurulmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar’da gösterilenlerden oluştuğunu bunlara atıf yapılarak yararlanmış olduğumu belirtir ve bunu onurumla doğrularım.

04.09.2000

Mustafa TEKE



TUTANAK

Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 08/08/2000 tarih ve 116 sayılı toplantısında oluşturulan Jüri, Lisansüstü Eğitim-Öğretim yönetmeliğinin 21. maddesine göre Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi olan Mustafa TEKE'nin "Spektroskopik Yöntemle Bazı vic-Dioksimlerin Geçiş Metal Seçiciliklerinin İncelenmesi" adlı tezini incelemiş ve aday 06/09/2000 tarihinde saat 14.00'da jüri önünde tez savunmasına alınmıştır.

Adayın kişisel çalışmaya dayanan tezinin savunmasından sonra...60...dakikalık süre içinde gerek tez konusu, gerekse tezin dayanağı olan ana bilim dallarından sorulan sorulara verdiği cevaplar değerlendirilerek tezin...başarılı...olduğuna8.7...birliği.....ile karar verildi.

Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr.Bedrettin MERCİMEK

Yrd.Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU


Üye

Yrd.Doç.Dr. M. Ali ÖZLER


Üye

Yrd. Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK


Üye

TEZİN YAZILDIĞI DİL : Türkçe

TEZİN SAYFA SAYISI :

TEZİN KONULARI

- 1- vic-Dioksim Sentezi
- 2- Literatürde bulunan ve bulunmayan bazı vic-Dioksimlerin seçimli metal katyon ekstraksiyonu
- 3- Yeni vic-Dioksimlerin metal katyonlarının seçimli çöktürülmesi

TÜRKÇE ANAHTAR KELİMELER

- 1- vic-Dioksim
- 2- Ekstraksiyon
- 3- Geçiş Metali
- 4- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- 5- Seçimli Çöktürme

İNGİLİZCE ANAHTAR KELİMELER

- 1- vic-Dioxime
- 2- Extraction
- 3- Atomic Absorption Spectroscopy
- 4- Transition Metal
- 5- Selective Precipitate

- 1- Tezimden fotokopi yapılmasına izin veriyorum.
- 2- Tezimden dipnot gösterilmek şartıyla bir bölümünün fotokopisi alınabilir.
- 3- Kaynak gösterilmek şartıyla tezimin tamamının fotokopisi alınabilir.

Yazarın imzası :



Tarih 04/09/2000

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimler	2
1.1.1. Oksimler ve Özellikleri	2
1.1.2. Oksimlerin Elde Edilmesi	6
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları	7
1.1.4. <u>vic</u> -Dioksimlerin Kompleksleri	8
1.2. Faz Aktarım Prosesleri	12
1.3. Ekstraksiyon İşlemlerinin Uygulamaları	13
1.3.1. Ekstraksiyon ile Ayırma	13
1.3.1.1. Dağılma Katsayısı	14
1.3.1.2. Dağılma Oranı	14
1.3.1.3. Dağılma Oranlarına pH ve Reaktif Konsantrasyonunun Etkisi	16
1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi	19
2. KULLANILAN MADDELER VE ALETLER	20
2.1. Kullanılan Maddeler	20
2.2. Kullanılan Aletler	20
3. DENEL BÖLÜM	21
3.1. Ligandların sentezi	21
3.1.1. Bis(Δ^2 -imidazolinyl)	21
3.1.2. Bis(Δ^2 -imidazolinyl)-5-5'-dioxime	22
3.1.3. N,N'-bis(2-etilbenzoat)diaminoglioksim	23
3.1.4. N,N'-bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminoglioksim	23

3.1.5. N,N'-bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminogliksim ile katyon Cu ²⁺ , Co ²⁺ ve Ni ²⁺ komplekslerinin sentezi	24
3.2. Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları	24
3.2.1. Bazı Geçiş Metal Katyonlarının Seçimli Ekstraksiyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayini	25
3.2.2. N,N'-bis[N-(2-etil morfolin)] diaminogliksim İle Cu ²⁺ , Co ²⁺ ve Ni ²⁺ Katyon Karışımları İçinden Cu ²⁺ 'nin Seçimli Çöktürme Metoduna Göre Tayini	25
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	27
4.1. N,N'-bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminogliksim ligandı ve bunun Ni ⁺² , Co ⁺² ve Cu ⁺² metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması ve Cu ²⁺ katyonunun seçimli çöktürülmesinde kullanımı.	27
4.2. N,N'-bis(2- etil benzoat)diaminogliksim ⁶⁸ , Bis(Δ ² -2-imidazolinyl) ^{76,77} ve Bis(Δ ² -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime ⁶⁷ ligandlarının Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ ve Fe ³⁺ metal katyonlarının seçimli extraksiyon sonuçlarının değerlendirilmesi.	28
5. EKLER	30
6. KAYNAKLAR	35
7. ÖZGEÇMİŞ	43

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK'in yönetiminde yapılarak Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek Lisans" tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr.Bedrettin MERCİMEK'e ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Prof.Dr.Gazi İREZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş.Gör.Mehmet TAŞBAŞ'a, Arş.Gör.Süleyman NERGİZ'e, Arş.Gör.Aysun BURUK'a, İsmail CANARI'ya ve ayrıca maddi manevi desteğini esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Mustafa TEKE

ÖZET

İki kısımdan oluşan bu çalışmanın birinci kısmında; Yeni bir ligand olan N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminoglioksim ligandı ve bu ligandın geçiş metal (Ni²⁺, Cu²⁺ ve Co²⁺) komplekslerinin sentezi yapıldı ve yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Bu maddenin ve komplekslerinin biyokimyasal aktivite gösterebileceği de düşünülmektedir. Ayrıca bu ligandın bu katyon karışımı içinden pH= 5.5'da (katyon çözeltisinin normal pH'sı) organik fazda ve tampon kullanmadan Cu²⁺ katyonunu seçimli olarak çöktürdüğü gösterilmiştir.

İkinci kısmında; Bis(Δ^2 -imidazolinyl), Bis(Δ^2 -imidazolinyl)-5-5^I-dioxime ve N,N^I-bis(2-etilbenzoat)diaminoglioksim ligandlarını kullanarak değişik metal katyonlarının pH= 0-5.5 arasında (Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺) sulu fazdan organik faza sıvı-sıvı seçici ekstraksiyonlarında kullanılabileceği gösterilmiştir

ABSTRACT

In the first section of this study, in which there are two sections, N,N^1 -bis[N-(2-ethylmorpholin)] diaminogloxime which is a new ligand and its transition metal complexes (Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+}) were synthesized and the structures were identified. Biochemical activity of the compound and its complexes was estimated. It was found that the compound was selective towards Cu^{2+} in the organic phase solution by the selective precipitate without tampon solution related $pH=5.5$.

In the second section, the selective liquid-liquid extraction of various transition metal cations (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+}) from the aqueous phase to the organic phase was carried out by using Bis(Δ^2 -imidazoliny), Bis(Δ^2 -imidazoliny)-5-5¹-dioxime and N,N^1 -bis(2-ethylbenzoat) diaminogloxime in the pH range 0-5.5.

1.GİRİŞ

Donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte önemi, artarak devam etmektedir¹. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında; ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin antitümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur².

Bu çerçeve içerisinde oksimlerin, özellikle vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile vermiş oldukları komplekslerin önemi artmış, dolayısıyla üzerinde yoğun çalışmaların olmasına neden olmuştur. Bu konuda ilk çalışma, 1905 yılında Tschugaeff tarafından dimetilglioksim'in Ni^{2+} kompleksinin sentezi ile başlamış ve 1907 yılında muhtelif metaller ile komplekslerin izole edilmesi ile, günümüze kadar çalışmalar süre gelmiştir³. Bilhassa dimetilglioksimin Co^{3+} ile vermiş olduğu kompleks, B₁₂koenzim komplekslerine model bileşik oluşturma yönünde önem kazanmıştır⁴. 1960 yıllarında bu komplekslerin göstermiş olduğu sağlam yapı ve $NaBH_4$ gibi indirgeyici maddelerle kobaltın +1 değerliliğine, kompleks parçalanmadan, indirgenebilme özelliği, B₁₂ vitamininin ve koenzimlerinin biyokimyasal mekanizmalarının açıklanmasında, model bir bileşik olarak kullanılabileceğini göstermiştir⁵⁻⁸. Ayrıca vic-dioksimlerin metal komplekslerinin, biyolojik aktivite ve yarı iletgenlik özellikleride rapor edilmiştir⁹.

vic-dioksimler, metal iyonlarının şelatları halinde 'seçimli ekstraksiyon yöntemiyle ve seçimli çöktürme şeklinde ayrılması ile ilgili çalışmalarda da kullanılmaktadır. Değişik türlerdeki ligandlarla (kriptantlar, crown eterler, kaliksarenler gibi) metal iyonlarının ekstraksiyonla ayrılması konusunda birçok çalışma yapılmış ve uygulamaları büyük önem kazanmıştır¹⁰⁻¹³. Yapılan literatür araştırması sonucunda vic-dioksimlerin bu alanda yapılan mevcut çalışmaları bulunduğu fakat az olduğu görülmüştür¹⁴⁻¹⁹.

1.1. Oksimler

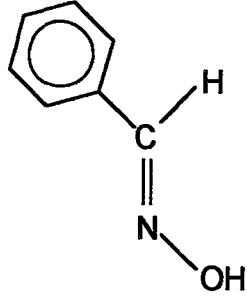
1.1.1. Oksimler ve özellikleri

Oksimler, basitçe, aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirir. Önceleri aldehit ve ketonlardan türetilen oksimler, bu aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu; asetaldoksim ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$), asetonoksim [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$]; gibi. Bugün ise daha çok ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin, [$\text{CH}_3\text{C}(\text{N}-\text{OH})-\text{COOH}$] bileşiği "2-hidroksimino propiyonik" asit olarak isimlendirilir.

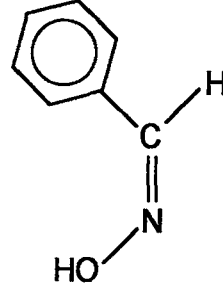
Basit oksimlerin geometrik izomerleri syn- ve anti- örnekleri ile gösterilir²¹. Benzaldoksimde olduğu gibi syn- eki aldehitlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, anti- eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır (Şekil 1.1). Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan sübtüentinin yerine göre seçilir (Şekil 1.2).

vic-Dioksimlerde ise bu ekler; O-H gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır²² (Şekil 1.3). Aralarındaki enerji farkı, yapıya bağlı olarak, çoğunlukla az olduğunda bu formları (syn-, anti- ve amphi-) izole etmek güç, ancak bazılarında ayırmak mümkün olmamaktadır. Nitekim bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni tip vic-dioksim bileşiklerinden ancak pek azında yalnız anti- ve amphi- formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde genellikle en stabil olan anti- formu izole edilebilmiştir²³. Diğer taraftan ditioferrocenophan grubu ihtiva eden vic-dioksim taktirinde azot üzerinden proton köprüsü suretiyle altılı bir halkanın teşkili amphi- formunu daha stabil kıldığından büyük oranda bu form ele geçerken (Şekil 1.4), eser miktarda anti-formuna rastlanmıştır²⁴. Nitekim bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda ferrocen halkalarının karakteristik bandlarının yanı sıra D₂O ile kaybolan 13.28 ppm'de (OH) protonu amphi- izomeri için karakteristiktir. Bununla birlikte çoğunlukla; anti-

formlarının erime noktası, amphi- ve syn- formlarına nazaran daha yüksektir^{20,25}. Ancak bunun istisnaları vardır²⁶ ve bununla ilgili bir örnek (Şekil 1.5)'de görülmektedir²⁷.

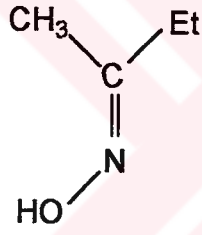


syn- Benzaldoksim

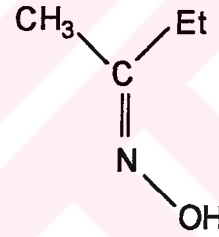


anti- benzaldoksim

Şekil 1.1. Basit oksimlerin geometrik izomerleri

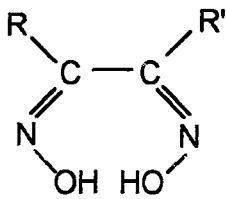


anti- etil metil ketoksim
veya
syn- metil etil ketoksim

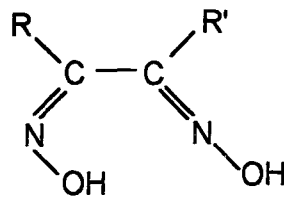


syn- etil metil ketoksim
veya
anti- metil etil ketoksim

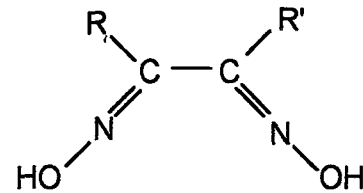
Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomerlik



syn-

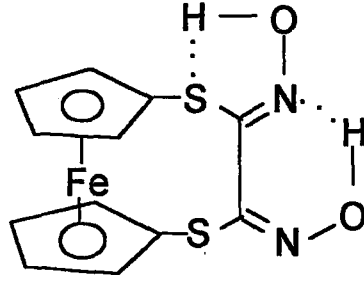


amphi-



anti-

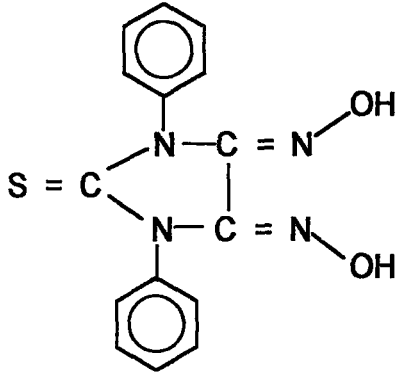
Şekil 1.3. vic-Dioksimlerde geometrik izomerlik



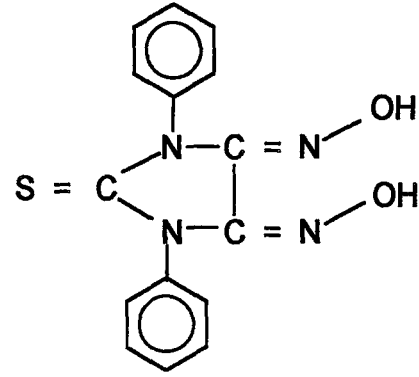
Şekil 1.4. 1,4-Dithia-2,3-bis(hidroxyimino)[4](1,1')ferrocenophane'nın amphi- formu.

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik özellik taşıyan amfoter maddelerdir. Amid oksimlerde R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen bu oksimler de amfoterdir²⁶.

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH' de çözümler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a'ları 10-12 değerleri arasındadır. α-diketonlar dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü α-keto grubu asit gücünü arttırmaktadır. Aynı sebeplerden dolayı viç-dioksimler de monoksimlerden daha asidiktirler. Bunun yanında, oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle konsantre mineral asitlerde çözümler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece hidroklorür kristalleri izole edilir (1.1).

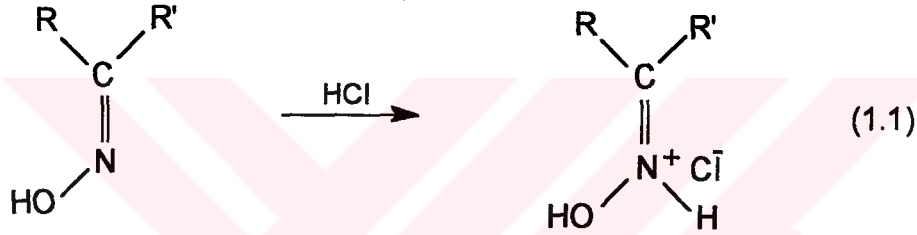


1,3- difenil- 2- tiokso- 4,5- anti-
bis(hidroksiimino)- imidazolin
e.n.: 180 °C



1,3- difenil- 2- tiokso- 4,5- amphi-
bis(hidroksiimino)- imidazolin
e.n.: 208 °C

Şekil 1.5.

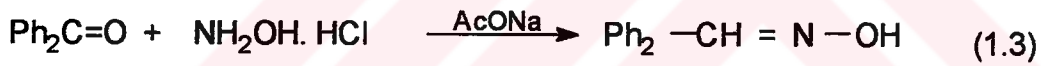
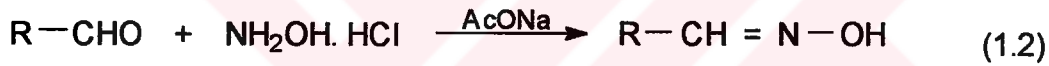


Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları 1660-1600 cm^{-1} , N-O bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm^{-1} civarında görülür^{8,9,23-25,27-54}. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim O-H grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600-3500 cm^{-1} de çıkar. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır. viç-Dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorpsiyonu anti- formundaki oksimlerde amphi- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur^{27,28}. Aldoksimlerde syn- ve anti- ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması syn- ve anti- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir⁵⁶. viç-Dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. anti-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi-dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü

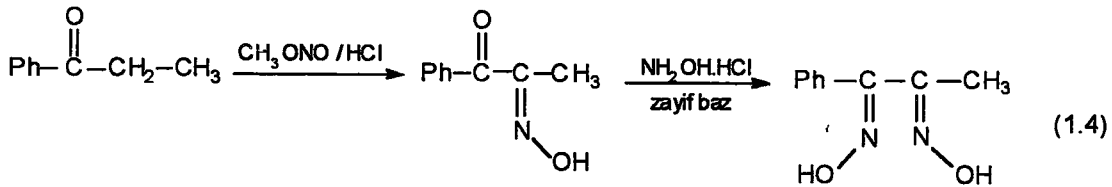
oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir^{27,29}. Simetrik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülürler^{30,36,38,42}. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu; süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

1.1.2. Oksimlerin elde edilmesi

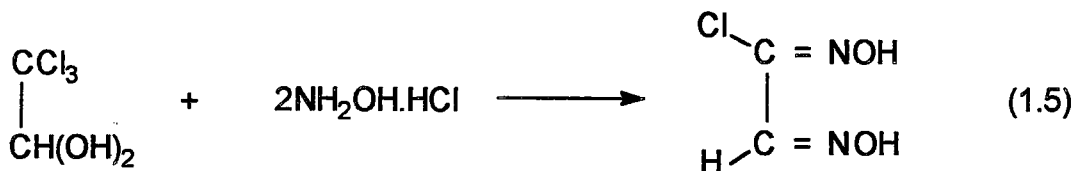
a) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonlarından; eskiden beri, bu yolla oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon, sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir⁵⁷, (1.2), (1.3).



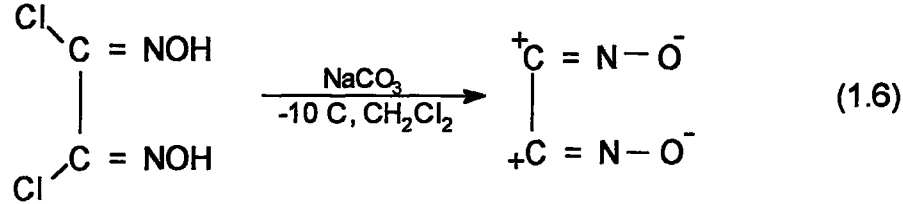
b) Nitrolama metodu; α -ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır⁵⁷. Metod daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir (1.4).



c) Kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak, klorglioksim izomerleri elde edilir^{57,58} (1.5).



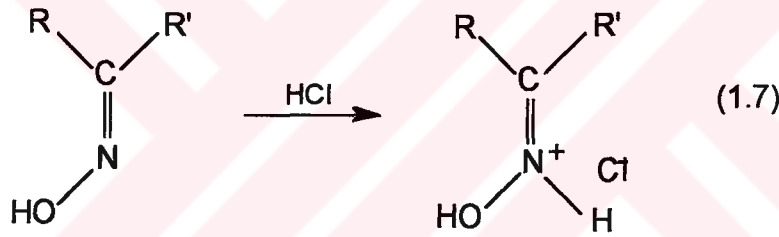
d) Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla: Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit (1.6) katılması ile süstitüe amidoksimler⁵⁹ elde edilmiştir.



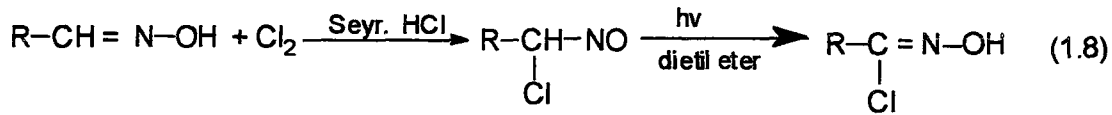
1.1.3. Oksimlerin reaksiyonları

Oksimlerin bir çok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

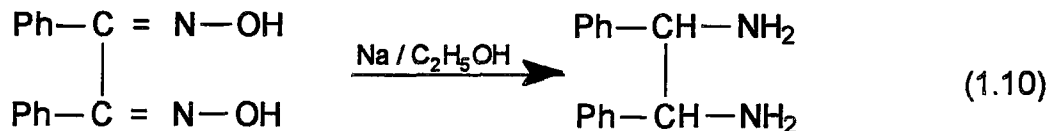
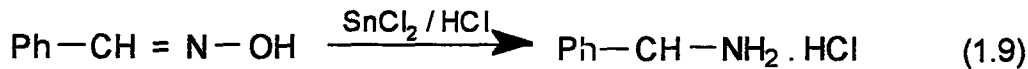
a) Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler⁵⁷. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşürler(1.7).



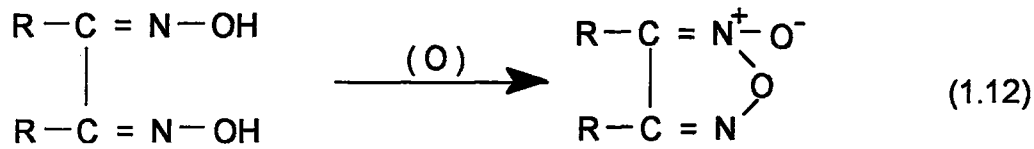
b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit türevleri elde edilir⁵⁷ (1.8).



c) Oksimlerin çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. vic-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler⁵⁷ (1.9), (1.10).



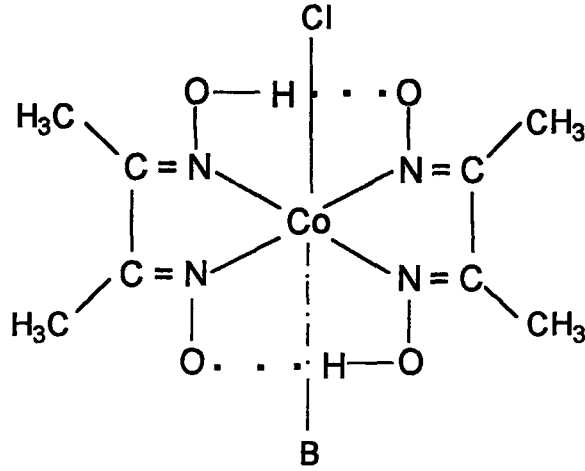
d) Aldoksimlerde C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ oksitlendiğinde nitril oksitleri verir (1.11). vic-dioksimler ise oksitlendiklerinde, furoksanları verirler⁵⁷(1.12).



1.1.4. vic-Dioksimlerin kompleksleri

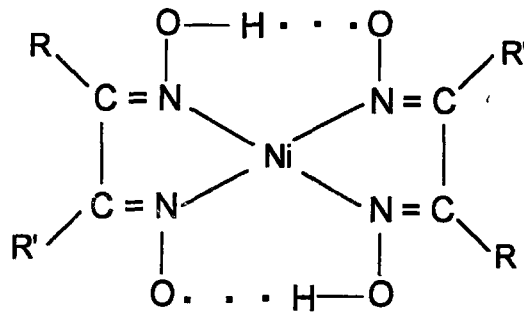
Koordinasyon bileşikleri içerisinde vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. 1905 yılında L. Tschugaeff dimetilglioksimin Ni^{2+} ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co^{3+} ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaeff tarafından izole edilmesi³, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $\text{CoX}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{B}$ olarak verilmiştir (Şekil 1.6). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral olduğu tahmin edilmiştir. Eskiden beri bilinen dimetilglioksim son yıllarda, metal kompleksleri üzerine yapılan incelemelerde ilgi çekici kompleksler verdiği tesbit edilmiştir. Co^{2+} kompleksinin suda çözülüp hava ile Co^{3+} 'e yükseltgenmesi sonucu elde edilen ürün, HCl asit ile kristallendirildiğinde "Tris(oksomidoksim)kobalt(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının aşağıda görüldüğü gibi oktahedral olduğu x-ışınları ile aydınlatılmıştır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir squar-planer oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler, bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık kazandırır ki, kompleks bozulmadan kobaltı (+1) değerliğine kadar indirgemek mümkündür. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından

bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanarak geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır^{4,7}. Benzer çalışmalar 1,2-asenaftilen dioksimle de yapılmıştır⁸.

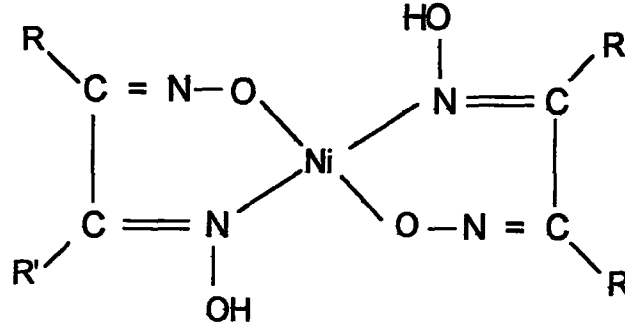


Şekil 1.6.

vic-Dioksimlerin Ni^{2+} ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni^{2+} 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle vic-dioksimlerin anti- formları Ni^{2+} ile kiremit kırmızısı^{26,43} (Şekil 1.7.), amphi- formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar^{21,24,25} (Şekil 1.8.). Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan anti-formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır^{24,27}.



Şekil 1.7. vic-Dioksimlerin anti- formlarının Ni^{2+} kompleksi.



Şekil 1.8. vic-Dioksimlerin amphi- formları'nın Ni^{2+} kompleksi.

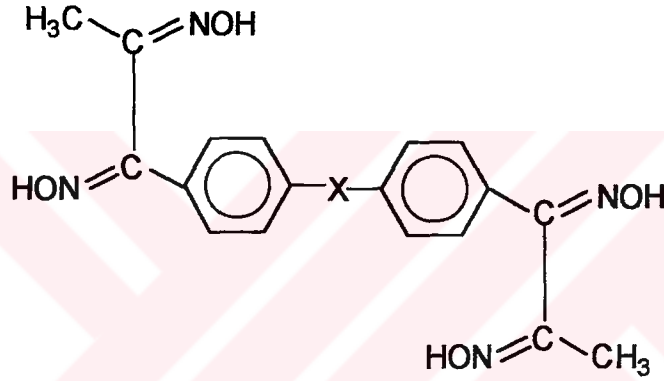
vic-Dioksimlerin Zn^{2+} ve Cd^{2+} gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallere çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler teşkil eder^{9,30,32}. Bununla birlikte ethane-1,2-bis(thioglyoxime)'in Zn^{2+} ile metal-ligand oranı 2:1, Cd^{2+} ile ise metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler teşkil eder³⁵.

Crown eter grubu ihtiva eden çeşitli vic-dioksimler sentezlenmiş ve bunların kationik heteronükleer kompleksleri izole edilmiştir^{31,44,46}. Burada crown eter grubunun alkali metallere (Na^+ veya K^+) kationik kompleks oluşturması; bu vic-dioksimlerin geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerin suda çözünmesini sağlamış böylece komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında çözeltilerinden faydalanmak mümkün olmuştur.

anti-Diklorglioksim ile 1,9-dimercapto-3,7-dithianonane' nin reaksiyonu sonucu 2,3-bis(hidroxyimino)-1,4,7,11-tetrathiacyclotridecane elde edilmiş ve Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} ve Pd^{2+} kompleksleri izole edilmiştir. Burada Ni^{2+} , Co^{2+} ve Co^{3+} metal- ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermesine karşılık; Cu^{2+} ve Pd^{2+} ; metal- ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler ve mononükleer komplekslerin Cu^{2+} ve Pd^{2+} ile reaksiyonu sonucu heterotrinükleer kompleksler vermesi ilginçtir⁴⁵.

vic-Dioksimler ve kompleksleri üzerine çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.9. daki genel yapısı görülen $[X=O$ veya $X=(CH_2)_n$, $n=1,2,3$] çeşitli tetra

oksimler sentezlenmiş ve Ni^{2+} ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir³⁹. Yine benzidine iki anti-klorogliksim katılması ile sentezlenen 1,1'-bifenil-4,4'-bis(aminogliksim)'de bir tetraoksim olup, bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler vermiş olduğu görülmüştür³⁰. Polimerik vic-dioksim ise literatürde oldukça azdır. Bazı aromatik diaminler anti-diklorglyoksim'in reaksiyonu sonucu bazı poliamidoksimler ve bunların Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri sentezlenmiştir⁴⁸.



Şekil 1.9. Tetraoksimlerin genel yapısı.

anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü sebebiyle 1H -NMR spektrumunda O-H protonu çok zayıf alana kayar (16-17ppm)^{31,44,46}. vic-Dioksimin azot ve oksijen grupları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona iştirak etmeyen O-H grubu serbest ligandinkine yakın bir kayma gösterir²⁹.

1.2.Faz Aktarım Prosesleri

Bazı fiziksel ve kimyasal olaylarda olaya-tepkimeye giren bileşenler farklı fazda bulunurlar. Farklı fazda bulunan bileşenleri aynı faza veya faz sınırına taşımak için bir üçüncü bileşene gereksinim duyulmaktadır. Normal olarak bir fazda bulunamayan bileşeni bu faza taşınmasında aracı olan bileşene "Faz Aktarım Bileşeni"denir. Özellikle kimyasal olaylarda kullanılan faz aktarım bileşenine de "Faz Aktarım Katalizörü"denir.

Çözelti ortamındaki bir bileşeni seçimli olarak çekip almak bilim dünyasında geçmişte olan bir prosestir. Üzerinde çok sayıda çalışma yapıldığı gibi yeni reaktiflerin ortaya konması ile bunların faz aktarım bileşeni olarak kullanımı üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır.

Aynı çözücüde çözünmeyen, biri diğeri içinde çözünmeyen dolayısıyla farklı faz ve çözücülerde bulunan bileşenlerin reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi üzerinde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu reaksiyonların istenilen verimde gerçekleştirilmesinde aracı olarak kullanılan faz aktarım katalizörlerinin ortaya konulması 1970 sonrasına dayanmaktadır. Amonyum tuzları ilk kullanılan faz aktarım katalizörleridir. Crown eterler, Kriptantlar, kaliksarenler gibi spesifik kimyasal maddelerin özellikleri ortaya kondukça faz aktarım prosesleri ve uygulamaları büyük önem kazanmıştır.

Bir alkil halojenür olan 1-kloro oktan organik çözücüde çözünür, sulu ortamda çözünmez. Sodyum siyanür ise sulu ortamda çözünür, organik çözücüde çözünmez. İki farklı ortamda bulunan alkil halojenür ile sodyum siyanür az miktarda faz aktarım katalizörü aracılığı ile biraraya getirilip tepkimeye girmeleri sağlanır. Faz aktarım bileşeni doğal halinde veya kompleksi durumunda her iki fazda da çözünme özelliği gösterir.

Faz aktarım prosesi sadece organik kimyada değil, aynı zamanda inorganik kimya, analitik uygulamalar, elektrokimya, fotokimya ve son yıllarda polimer kimyasında da geniş uygulama imkanları bulmuştur. 1980 yılından sonra bu konuda her yıl 200 ile 400 arasında spesifik yayın, patent, kitap yayınlanır duruma gelmiştir.

Faz aktarım prosesi katalizörlerinin en büyük dezavantajı, üretimlerinin pahalı olması ve ürün ortamında geri kazanılmasındaki güçlüklerdir. Etkinliği yüksek, maliyeti düşük faz aktarım katalizör türlerinin geliştirilmesi ve ürün ortamında geri kazanılıp tekrar kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır⁶¹.

1.3. Ekstraksiyon İşlemlerinin Uygulamaları

Ekstraksiyon işlemi, inorganik türlerin ayrılması için klasik çöktürmeye yoğunlukla tercih edilir. Çünkü bir ayırma hunisinde fazların ayrılması ve dengeye gelmesi, çöktürme, süzme ve yıkama işlemlerine göre daha az yorucu ve daha az zaman alıcıdır. Ayrıca, burada birlikte çökme ve sonradan çökme ile ilgili problemler görülmez. Son olarak ekstraksiyon işlemleri, eser miktarda bir türün bir ortamdan ayrılması için idealdir⁵⁹.

Birçok organik şelatlaştırıcı, metal iyonları ile eterler, hidrokarbonlar, ketonlar ve klorlanmış türler (kloroform ve karbon tetraklorür) gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünen yüksüz kompleksler vermek üzere reksiyona giren zayıf asitlerdir. Diğer taraftan, metal şelatları genellikle suda hemen hemen hiç çözünmezler. Benzer şekilde şelatlaştırıcı maddelerin kendileri de organik çözücülerde ekseriye çok çözünürler ve ancak sudaki çözünürlükleri sınırlıdır⁵⁹.

Metal şelat ekstraksiyonu özellikle çevre kimyasında geniş olarak uygulanmaktadır^{15,16,17,19}. Özellikle; tatlı sularda, nehirlerde ve denizlerdeki ağır metallerin spektrofotometrik olarak tayin edilmesi^{17,19}, deniz suyundan uranyum elde edilmesinde kullanılmaktadır^{10,11,14}. Ayrıca bazı önemli vitaminlerin (B₁₂ gibi) bitkilerden metal şelatları şeklinde çekilerek tayin edilmesi ve yine doğal ligandlar kullanılarak spektrofotometrik yöntemle metal tayini yapılmaktadır^{13,19}.

1.3. Ekstraksiyon İle Ayırma

Hem inorganik hem de organik çözünenlerin birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında dağılma dereceleri önemli ölçüde birbirinden farklıdır ve bu dağılma farkları analitik ayırmalarda yıllardır kullanılmaktadır.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: Dağılma katsayıları ve dağılma oranı.

1.3.1.1 Dağılıma Katsayısı

Çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi organik çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:



İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir:

$$K_d = [A]_{\text{org}} / [A]_{\text{suda}} \quad (1-1)$$

Burada, denge sabiti K_d dağılıma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözücüdeki A türünün aktiviteleridir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar konsantrasyonlar da kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözücüdeki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılıma katsayısı şöyledir:

$$K_d = [A_x]_{\text{org}}^y / [A_y]_{\text{suda}}^x \quad (1-2)$$

1.3.1.2 Dağılıma Oranı

Bir analitin dağılıma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır. Basit sistemlerde dağılıma oranı dağılıma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Örneğin bir HA yağ asidinin su ve dietilerler arasındaki dağılımı için şunu yazabiliriz:

$$D = C_{\text{org}} / C_{\text{suda}} \quad (1-3)$$

Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar analitik konsantrasyonlarıdır. Sulu ortamda, asidin analitik konsantrasyonu, zayıf asidin ve onun konjuge bazının denge konsantrasyonlarının toplamına eşittir:

$$C_{suda} = [HA]_{suda} + [A^-]_{suda}$$

Aksine, asit polar olmayan organik çözücünde önemli ölçüde iyonlaşmaz, bu yüzden HA'nın analitik ve denge konsantrasyonları aynıdır ve şöyle yazabiliriz:

$$C_{org} = [HA]_{org}$$

Son iki eşitliği (1-3)'de yerine koyarsak:

$$D = [HA]_{org} / [HA]_{suda} + [A^-]_{suda} \quad (1-4)$$

HA türü için D ile K_a arasındaki ilişkiyi elde etmek amacıyla, HA_{suda} için asit iyonlaşma sabiti ifadesini aşağıdaki gibi yazarız:

$$K_a = [H_3O^+]_{suda} \cdot [A^-]_{suda} / [HA]_{suda} \quad \text{veya} \quad [A^-]_{suda} = [HA]_{suda} \cdot K_a / [H_3O^+]_{suda}$$

Bu ifadeleri eşitlik (1-4)'de yerine koyalım:

$$D = [HA]_{org} / [HA]_{suda} \cdot 1 / (1 + K_a / [H_3O^+]_{suda})$$

Bu eşitlik (1-1)'de yerine koyulduğunda :

$$D = K_d \cdot 1 / (1 + K_a / [H_3O^+]_{suda})$$

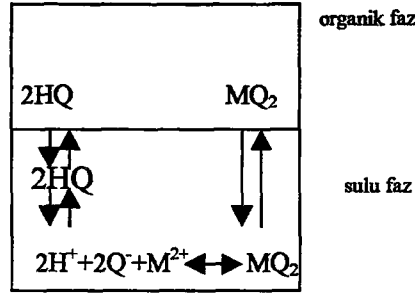
Bu ifadeyi yeniden düzenleyerek HA için D ile K_d arasındaki ilişki elde edilir:

$$D = C_{org} / C_{suda} = K_d \cdot [H_3O^+]_{suda} / ([H_3O^+]_{org} + K_a) \quad (1-5)$$

Eşitlik (1-5) HA'nın tamponlanmış sulu çözeltilerden ekstraksiyon derecesini hesaplamak için kullanılır.

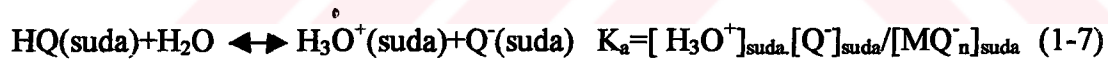
1.3.1.3 Dağılıma Oranlarına pH ve Reaktif Konsantrasyonunun Etkisi

Birkaç şelatlaştırıcı madde, metal iyonlarının tamponlanmış bir sulu çözeltiden, bu şelatlaştırıcıları içeren bir organik çözücüye seçici ekstraksiyonuna dayanan ayırmalarda kullanılmaktadır.



Şekil.1.10. Sudaki M^{2+} kationunun 8-hidroksi kinolin içeren, su ile karışmayan bir organik çözücüye ekstraksiyonu ile ilgili dengeler.

Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, böyle bir işlemde birkaç denge ve birkaç tür söz konusudur. Türler arasındaki iyonlaşmamış liganat HQ, onun konjuge bazı Q^- metal-ligand kompleksi MQ_n ve metal ile hidronyum iyonları bulunur. Önemli dengeler ise şunlardır:



Nötral metal şelatlar kadar organik şelatlaştırıcı maddeler de organik sıvılarda çok çözünür, bu yüzden bunların dağılıma katsayıları K_{d1} ve K_{d2} sayısal olarak genellikle büyüktür. Ayrıca polar olmayan organik fazdaki M^{n+} 'nin konsantrasyonu çoğu durumda normal olarak sıfıra yaklaşır. Reaktifin seçiciliği çeşitli kasyonlarla verdiği komplekslerin oluşum sabitlerinin (K_{o1}) bağlı büyüklüklerine bağlıdır. Eşitlik (1-7)'de gösterildiği gibi aktif reaktif Q^- 'nin konsantrasyonu pH'ya bağlıdır. Bu yüzden pH ayarlanarak Q^- 'nin konsantrasyonu ve böylece hangi kasyonların ekstrakte edilemeyeceği kontrol edilebilir.

Şekil 1.10'da gösterilen sistemle ilgili ekstrakte edilen bir katyonun miktarı pH ve şelatlaştırıcının konsantrasyonu arasındaki bir ifadeyi türetmek için, dağılım oranını kullanırız:

$$D = C_{org}/C_{suda} = [MQ_n]/([M^{n+}]_{suda} + [MQ_n]_{suda}) = [MQ_n]_{suda} / [M^{n+}]_{suda} \quad (1-10)$$

Burada C_{org} ve C_{suda} , M^{n+} organik ve sulu fazlardaki molar analitik konsantrasyonlarıdır. Normal olarak $[MQ_n]_{suda}$ konsantrasyonunun $[M^{n+}]_{suda}$ 'dan çok küçük olduğunu kabul etmek uygundur. Çünkü (1)şelat genellikle suda çözünmez ve (2) çözeltilerdeki şelat büyük ölçüde iyonlaşır. Aşağıda görüleceği gibi, D iki fazdaki metalin toplam miktarından bağımsızdır, ancak hem organik fazdaki HQ'nun konsantrasyonuna hem de sulu çözeltilerdeki hidronyum iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

C_Q , organik fazdaki HQ'nun başlangıçtaki molar konsantrasyonu ise, kütle denklığı şöyle yazılabilir:

$$C_Q = [HQ]_{org} + [HQ_n]_{suda} + [Q^-]_{suda} + n[MQ]_{suda} + n[MQ_n]_{org}$$

Genellikle, ekstraksiyonlar öyle aşırı miktarda şelatlaştırıcı kullanılarak yapılır ki, organik fazdaki HQ türünün konsantrasyonu Q içeren diğer bütün türlerin konsantrasyonuna göre çok büyük olur. Böylece önceki kütle denklığı ifadesi şu şekilde basitleşir.

$$C_Q = [HQ]_{org} \quad (1-11)$$

Bu sistem için D ile organik çözeltilerdeki şelatlaştırıcının başlangıç konsantrasyonu ve sulu çözeltinin pH'sı arasındaki ifadeyi elde etmek için Eşitlik(1-8)'i (1-9) ile çarparak yeniden düzenlenirse:

$$[MQ_n]_{org} = K_{ol} K_{d2} [M^{n+}]_{suda} [Q^-]_{suda}^n$$

Bunu Eşitlik (1-10)'da yerine koyalım:

$$D = C_{org}/C_{suda} = K_{ol} K_{d2} [Q^-]_{suda}^n \quad (1-12)$$

Eşitlik (1-7)'yi Eşitlik (1-6)'ya bölersek $[Q^-]_{suda}$ 'yı $[H_3O^+]$ ve $[HQ]_{org}$ terimleri cinsinden ifade edebiliriz.

$$[Q]_{suda}^n = K_a / K_{d1} * [HQ]_{org} / [H_3O^+]_{suda}$$

Bu eşitliği ve Eşitlik (1-11) ve (1-12)'de yerine koyarak istenilen ilişkiyi elde edelim:

$$D = C_{org} / C_{suda} = (K_{ol} K_{d2} K_{an}) / K_{d1}^n * C_Q^n / [H_3O^+]_{suda}^n \quad (1-13)$$

Dört denge sabiti tek bir denge sabiti (K_{ex}) halinde birleştirilirse aşağıdaki denklem elde edilir:

$$D = C_{org} / C_{suda} = K_{eks} C_Q^n / [H_3O^+]_{suda}^n \quad (1-14)$$

Metal şelatların ekstraksiyonuna dayanan ayırmalara örnek olarak difenil tiyokarbazon veya ditizon bir düzine veya daha fazla metal iyonunun küçük miktarlarını ayırmak için faydalı bir reaktiftir. Pb^{2+} gibi iki değerlikli bir katyonla reaksiyonu 1:2'dir. Hem ditizon hem de onun metal şelatları suda pek çözünmez fakat karbontetra klorür ve kloroform gibi çözücülerde kolayca çözünür. Reaktifin çözeltileri koyu yeşil olduğu halde metal şelatlarının çözeltileri koyu kırmızı, mor veya sarı reklidir, bu yüzden ayrılan iyonların fotometrik tayini mümkün olur. Ditizonun pH kontrol edilmek suretiyle bakır, kurşun, kadmiyum ve kalay(II)'nin fotometrik tayinleri mümkündür⁶².

Diğer organik şelatlaştırıcı maddelerin kullanıldığı ayırmalar, birkaç çalışmada anlatılmıştır^{63,64,65}.

1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bilindiği gibi mono-, di-oksimler ve bunların metal kompleksleri üzerine oldukça fazla çalışma literatürde kaydedilmiştir^{2-9,20-57}. Aynı şekilde çeşitli ligand gruplarının, çeşitli geçiş metallerinin seçimli ekstraksiyonlarında kullanılabileceği konusunda oldukça fazla çalışma mevcuttur¹⁰⁻¹³. Fakat vic-dioksimler ile metallerin seçimli ekstraksiyonlarının incelenmesi konusunda literatürde oldukça az sayıda çalışma mevcuttur¹⁴⁻¹⁹.

vic-Dioksimlerin çeşitli geçiş metallerinin seçimli ekstraksiyonunda kullanılabilirliğini göstermek çalışmanın ana amacı olmuştur. Bu maksatla; N,N'-bis(2-etilbenzoat)diaminoglioksim, Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl) ve Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioksimin pH 0-5.5 arasında Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının ekstraksiyonları incelenmiş olup ekstraksiyon neticeleri atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür.

Ayrıca, yeni N,N'-bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminoglioksim'in sentezlenmesi ve Ni²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺ katyon komplekslerinin yapılarının aydınlatılması ayrıca kontrollü çöktürme yöntemiyle Ni²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının pH kontrollü seçimli çöktürülmesi ve böylece bu metal iyonlarının birbirinde ayrılarak kantitatif tayinlerini incelemek çalışmanın diğer amacı olmuştur.

2. KULLANILAN MADDELER ve ALETLER

2.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan anti-monoklorogliksim^{57,58}, anti-diklorogliksim^{57,58,60}, disiyan-di-N-oksit⁵⁹, siyanojen gazı⁷⁵, N,N'-bis(2- etil benzoat)diaminogliksim⁶⁸, Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)^{76,77} ve Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime⁶⁷ literatürlerde belirtildiği gibi hazırlanmıştır. Yeni vic-dioxime türevi olan N,N'-bis[N-(2-etil morfolin)]diaminogliksim'in ve Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ katyon komplekslerinin sentezi denel bölümde açıklanmıştır. Deneylede kullanılan kimyasal maddeler Merck, Carlo Erba ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler de laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

2.2. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi: Unicam Mattson 1000 (FT-IR), S. Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü - KONYA

¹H-NMR Spectrometresi: a Bruker 200-MHz spectrometer, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Enstitüsü Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümental Analiz Laboratuvarı-GEBZE

Elemental Analiz: Euro Vector Elementel Analyzer, Muğla Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü-MUĞLA

Atomik Absorpsiyon: Sigma Avanta GBC 906 , Muğla Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü – MUĞLA

pH-metre: Hanna Instruments HI 8314, Muğla Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü – MUĞLA

Elek sarsma Cihazı: Retsch-Vibrotronic Type 1 marka, Muğla Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü-MUĞLA

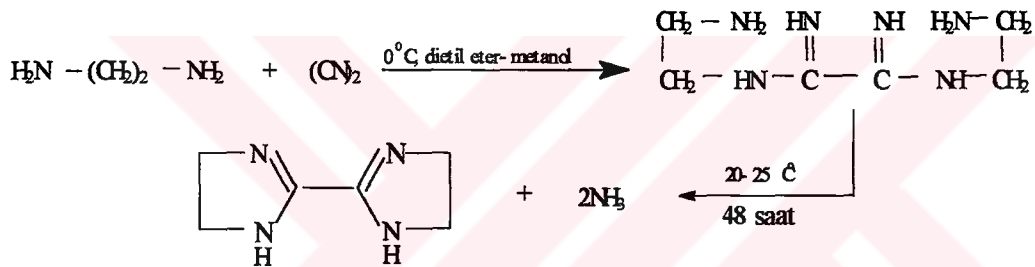
Erime Noktası Tayin Cihazı: Elektrotermal 9100, Muğla Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü-MUĞLA

3. DENEL BÖLÜM

3.1. Ligandların Sentezi

3.1.1. Bis(Δ^2 -2-imidazolinil) (BI)

Literatürde^{76,77} kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir(3.1).



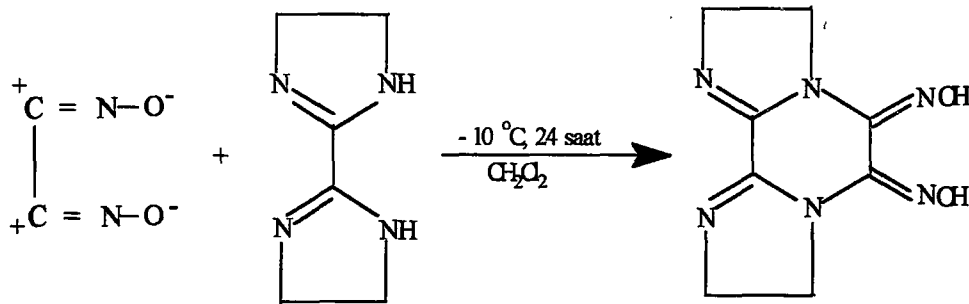
0.316 mol (19 g) Etilendiamin'nin %20 lik dietileter-metanol çözeltisi 0 °C de siyanojen gazı ile doyurulur. Reaksiyon karışımı iki gün kendi haline bırakılır, beyaz çökelti oluşur. Çökelti süzülür, sıcak alkolle yıkanır ve vakumda kurutulur. Erime noktası 289-291 °C (bozunma). Verim %17. Madde sıcak alkol, DMF, DMSO ve pridinde az çözünür. BI'nin ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde) : $\delta = 4.83$ ppm (s, 2H), 3.50 ppm (m, 8H); BI'nin IR spektrum verileri; ν_{max} : 3220 (N-H), 2950-2850 (C-H), 1710-1700 cm^{-1} (C=N).

3.1.2. Bis(Δ^2 -2-imidazolinil)-5,5'-dioxime (BIGH₂)

Literatürde⁶⁷ kayıtlı bulunan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir (3.2).

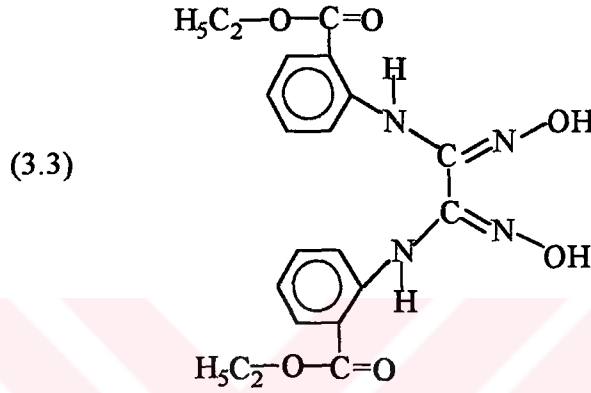
0.01 mol (1,38 g) Bis(Δ^2 -2-imidazolinil) (BI) 100 mL metilen klorürde çözülür ve $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1,57 g (0,01 mol) anti-diklorglioksimden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 Saat karıştırıldıktan sonra oluşan beyaz madde süzülür diklormetan ve etanolle yıkanır. Verim 2.04 g, %92. Erime noktası $228\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$ (bozunma). Madde DMSO, pridin, DMF ve THF gibi güçlü çözücülerde dahi çözünmemekte veya çok az çözünmektedir, bu sebeple BIGH₂'nin yapısının aydınlatılmasında ¹H-NMR spektrofotometre tekniğinden faydalanılamamıştır. BIGH₂'nin IR spektrum verileri (KBr pellet) ; ν_{max} : 3190-3100 (O-H), 2950-2850 (C-H), 1690 (C=Nimidazolinil), 1640 (C=Noksim) and 1000 (N-O) cm^{-1} . C₈H₁₀N₆O₂ formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan değerler;

	%C	%H	%N
Hesaplanan	43.24	4.50	37.13
Bulunan	42.99	4.82	37.72



3.1.3. N,N^I-bis(2-etil benzoat) diaminogliksim

Literatürde⁶⁸ kayıtlı bulunan maddenin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.(3.3)



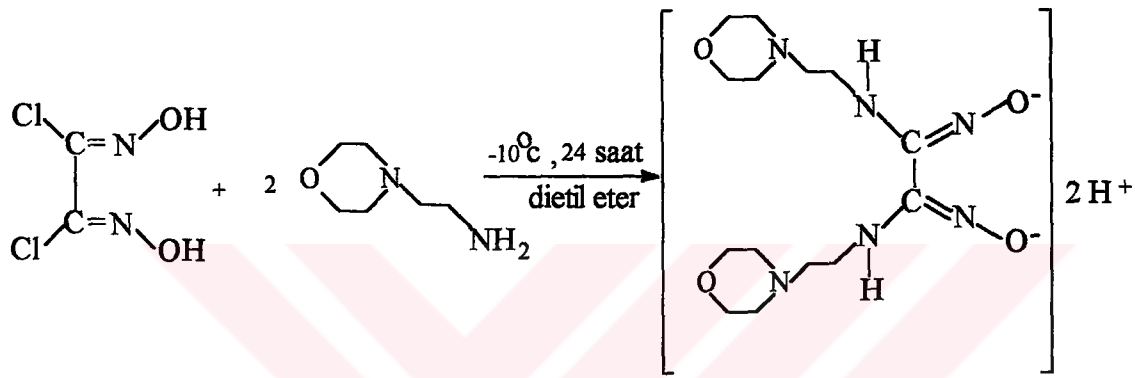
3.1.4. N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminogliksim

Literatürde kayıtlı bulunmayan bu madde aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.(3.4)

0.02 mol (2.8 ml; 2.6 g) N-(2-aminoetil morfolin) 50 mL dietil eter içinde çözülür ve -10°C 'de 1.57 g (0.01 mol) anti-diklorgliksimin dietil eter içindeki çözeltisi üzerine damla damla ilave edilir. Beyaz renkli ligand çökmeye başlar. Oldukça kararsız olan bu madde süzülürken hızla bozunmaktadır. Bu maksatla madde süzülür süzülmez hemen alkollü çözeltisi hazırlanır ve çalışmalarda bu alkollü çözeltisi kullanılır. Madde su ve etil alkolde çözünmekte dietil eterde ise çözünmemektedir. ¹H-NMR spektrum verileri (DMSO içinde): $\delta = 13.41$ (s, 2H); 7.81-6.53 (t, 8H); 6.32 (s, 2H); 2.87-1.16 (t, 8H) ; IR spektrum verileri: (KBr pellet) ; ν_{max} : 3346 (O-H), 3100 (N-H), 2950-2850 (C-H), 1638 (C=N) ve 942 (N-O) cm^{-1} . $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$ formülüne sahip olan maddenin katı halinin eter molekülleri içine yerleşmiştir. Bu nedenle elementel analiz değerleri ligandın Cu^{2+} ile oluşturduğu

kompleks kullanılarak yapılmış ve teorik olarak önerilen $C_{14}H_{28}N_6O_4$ kapılı formülü ile elementel analiz sonuçlarının uyum içinde olduğu görülmüştür.

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%O</u>
Hesaplanan	48.37	8.00	24.41	18.60
Bulunan	47.82	7.42	24.96	19.18



3.1.5. N_2N^1 -bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminogliksimin Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} katyon komplekslerinin sentezi.

$5 \cdot 10^{-4}$ mol metal nitrat tuzunun [0.146 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.146 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.121 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 50 ml sıcak etanoldeki çözeltisine, karıştırılarak $1 \cdot 10^{-3}$ mol ligandın alkoldeki çözeltisi ilave edilir. Cu^{2+} katyonu pH ayarlanmadan çözelti ortamının pH'sında (5.5) çökmeye başlar. Co^{2+} katyonu için pH=6'ya, Ni^{2+} katyonu için pH=6.5'a NH_3/NH_4Cl tamponu ile ayarlanır ve komplekslerin olgunlaşması için 30 dk su banyosunda beklenir. Olgunlaşan kompleksler süzülür ve alkolle yıkanır.

Bu maddenin komplekslerinin IR ve Elementel analiz(yalnız Cu^{2+} kompleksi için) değerleri 3.1.4.'de, ekler ve sonuç değerlendirme bölümünde verilmiştir.

3.2. Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları

3.2.1. Seçilen Bazı Geçiş Metal Katyonlarının Ekstraksiyonunun Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile Tayini

1.10^{-3} M ligandın CHCl_3 ’ deki çözeltisi hazırlandı. 1.10^{-3} M metal nitrat çözeltileri hazırlandı. Yapılan çalışmada geçiş metali olarak Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} ve Fe^{+3} katyonları seçildi. Tampon çözeltiler, NaNO_3 ve HNO_3 çözeltileri kullanılarak pH’ı 0; 0.5; 1; 2 ve 2.5, CH_3COOH ve CH_3COONa çözeltileri kullanılarak pH’ı sırası ile 3; 3.5; 4.5; 5.5 olan tamponlar hazırlanır. Bütün tamponların iyonik şiddetleri 0.1 olacak şekilde her bir çözeltiliye KCl ilave edildi.

100 ml hacimli, kapaklı madde kabı kullanılarak metal nitratlardan 10’ar ml alınarak hazırlanan tampon çözeltilerle dokuz ayrı pH’a ayarlandı. İlk konsantrasyon değerleri Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde okundu. Daha sonra herbir kaba 10’ar ml ligand çözeltisi ilave edildi. Karışım 1 saat elek sarsma cihazında çalkalandı. Bu süre sonunda fazların ayrılması için bir süre beklendi. Fazlar ayrıldıktan sonra sulu fazda kalan metal konsantrasyonu ölçüldü. Metal ekstraksiyon oranı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. Ekstraksiyon yüzdeleri Tablo 1’de verilmiştir. Ayrıca pH’a bağlı %Eks. değerleri Ekler kısmında grafiklerle de gösterilmiştir.

$$\%Eks. = 100 \times (A_0 - A) / A_0$$

A_0 , ekstraksiyon öncesi metal katyon konsantrasyonu; A , ekstraksiyon sonrası metal katyon konsantrasyonudur.

3.2.2. N,N^1 -bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminogliksim ile Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} Katyon Karışımları İçinden Cu^{2+} ’nin Seçimli Çöktürme Metoduna Göre Tayini

İçerisinde bakır miktarının bilindiği $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzu uygun hacimde etil alkolde çözüldü. Çözülen tuz çözeltisi, sıcaklığı 70°C olan sıcak su banyosunda bir

süre bekletildikten sonra ligandın etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş çökme tamamlanuncaya kadar ilave edildi. Bu arada çözelti pH'ının 5.5 olduğu görüldü. Çöken kompleks 30 dk su banyosunda olgunlaştırıldı. Bu süre sonunda çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığını anlamak için üstteki berrak kısma ligand ilave edildi. Çökmenin devam ettiği görüldü ve yine bir süre bekledikten sonra aynı işlem tekrarlandı ve kompleks oluşumunun sona erdiği görüldü. Olgunlaşan kompleks daha önce 105⁰C'de sabit tartıma getirilen ve porozitesi (gözenek genişliği) 4 olan cam krozede süzüldü, suda çözünebilen kompleks alkolle yıkandı ve sabit tartıma getirildi.

Aynı işlemler, kobalt için pH, etanollü NH₃/NH₄Cl ile 6'ya, Nikel için 6.5'a ayarlanarak yapıldı ve bu metal iyonlarının kesinlikle pH 5.5 ve altında hiç çökelti oluşturmadığı görüldü. Sonuç olarak bu metallerin aynı çözeltide kontrollü çöktürme yöntemiyle birbirlerinden ayrılabilceği ve bilhassa bu yöntem ile Cu²⁺ nin kantitatif tayininin mümkün olacağı anlaşılmış oldu.

Bulunan metal katyon miktarlarının karşılaştırılması amacıyla; çöktürülen üç ayrı metal kompleksinin tamamı tartılarak 1 L suda çözüldü ve Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde okundu. Sonucun yine yaklaşık olarak başlangıçta alınan metal katyon miktarları ile aynı olduğu görüldü .

4.SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, organik fazda seçimli metal ekstraksiyonları yapılan N,N'-bis(2- etil benzoat)diaminogliksim⁶⁸ , Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)^{76,77} ve Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime⁶⁷ literatürlerde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

4.1. N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)] diaminogliksim ligandı ve bunun Ni⁺², Co⁺² ve Cu⁺² metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması ve Cu⁺² katyonunun seçimli çöktürülmesinde kullanımı.

Bu çalışmanın birinci kısmında; N-(2-aminoetil morfolin) ile -10°C'de anti-diklorgliksiminden oluşan N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminogliksim elde edildi ve bu vic-dioksimin Ni⁺², Co⁺² ve Cu⁺² kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca bu maddenin Cu⁺² katyonunu seçimli çöktürdüğü gözlenmiştir.

Bu vic-dioksimin DMSO içerisindeki ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; N-OH piklerinin (13.41 ppm) yalnız singlet şeklinde kimyasal kayma göstermesi bize elde edilen vic-dioksimin anti formunda olduğunu gösterir^{43,66}. N-(2-aminoetil morfolin)'deki (O-CH₂-CH₂-N) halka protonları 7.81-6.53 ppm'de(t, 8H), ligandın yapısında ve çıkış maddesinin etil kısmındaki (N-CH₂-CH₂-N) protonları 2.87-2.46 ppm'de(t, 8H), N-H protonu ise 6.32 ppm'de(s, 2H) belirgindir. IR sonuçları Grafik 4'de(bakır kompleksi yapılarak alınmıştır) incelendiğinde vic-dioksimler için karakteristik olan 3346 (O-H), 3100 (N-H), 2950-2850 (C-H), 1638 (C=N) ve 942 (N-O) cm⁻¹ gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu değerler literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir^{9,23-55}.

Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında denel bölümde ve Ekler kısmında Grafik 4'de verilen IR ve Elementel analiz tekniklerinden faydalanılmıştır. Mononükleer Cu²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ nitrat tuzlarının N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminogliksim komplekslerinin metal -ligand oranı 1:2 ve karedüzlem yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Dimetilgliksimin Cu²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ komplekslerinin beş üyeli şelat yapısında ve metal iyonu oksimdeki azot atomları üzerinden koordinasyona girdiği bilinmektedir. Burada iki dioksim molekülünde birer protonunun kopması sonucu (O.....H---O) köprüsü oluşturulmuştur. Sentezi yapılan komplekslerde de (O.....H---O) gerilim⁵³⁻⁵⁵ ve deformasyon^{32,43,44} bandları sırasıyla 2360-2200 cm⁻¹ ve 1710-1650 cm⁻¹ 'de görülmektedir. Bu bilgiler ışığında

komplekslerin dsp^2 hibrit tipinde kare düzlem yapıda oldukları kanaatine varılmıştır. Ayrıca maddenin ve komplekslerinin suda çözünmesinden maddenin sulu ortamda dörtlü iyon yapısında olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca, bölüm 3.2.2'de denel bölümde izah edildiği gibi bu maddenin Cu^{2+} kationuna karşı iyi bir kantitatif çöktürücü olarak bakırın seçimli çöktürülmesinde kullanılabileceği (A.A.S ile yapılan ölçüm sonuçlarına göre) yapılan tayinlerin başlangıçta alınan miktarlarla benzer sonuçların elde edildiğinin anlaşılmasıyla kesinleşmiştir. pH'ın kobalt için 6, nikel için 6.5'a etanollü NH_3/NH_4Cl ile ayarlandığı takdirde bu üç metalin birbirinden ayrılabilceği anlaşılmıştır.

4.2. N,N^1 -bis(2- etil benzoat)diaminoglioksim⁶⁸ , Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)^{76,77} ve Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime⁶⁷ ligandlarının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metal kationlarının seçimli ekstraksiyon sonuçlarının değerlendirilmesi.

Metal tuzlarının çözünürlükleri kullanılan organik çözücüye bağlı olarak genellikle organik çözücülerde çözünürlükleri ihmal edilecek kadar küçüktür. Metal kationunun diğer metal iyonlarından ayrılması amaçlandığında ilgili metalin kompleksi oluşturularak hedeflenen amaca ulaşabilmektedir.

Genel olarak doğal şartlarda Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metal kationları birarada bulunmaktadır ve bunların birbirlerinden ayrılmaları oldukça güçtür. Özellikle demir'in bu karışım içinden izole edilmesi zordur. Yaptığımız çalışmada bu metaller farklı pH ortamlarında (0; 0.5; 1.0; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.5; 5.5;) sulu çözeltilerinden N,N^1 -bis(2- etil benzoat)diaminoglioksim⁶⁸ , Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)^{76,77} ve Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime⁶⁷ ligandlarının bulunduğu kloroform fazına transferi incelendi.

Tablo.1'de ve Grafik 1'de Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl) ile yapılan çalışmanın sonuçlarına baktığımızda, bu kationlar içerisinde Fe^{3+} kationunun ekstraksiyonunun, en düşük pH'dan itibaren sonuna kadar artış gösterdiği gözlenmiştir. Fakat pH=2.5'dan sonra tamamen ekstrakte edilmiştir. pH=2'de ise yalnızca demirin ekstrakte edildiği diğer kationların %0 ekstraksiyon gerçekleştiği bulunmuş olup bu pH'da demirin seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. pH= 2.5'dan sonra kobalt ve nikel için pH=5.5'a kadar artıyor olması beklenilmeyen bir sonuç değildir. Fakat pH=2.5'da bakırın hiçbir şekilde ekstraksiyona uğramaması ve bu pH'da kobalt ve nikelinde organik fazda fraksiyonlu ekstraksiyon ile ayrılmaları demirin'de pH= 2'de ayrılması bakırın bu kation karışımı içinde kalabileceğini göstermektedir. Bakır metalinin π elektronlarına ilgisi yapılan çalışmalarda belirtilmiştir⁷⁴. Oksimlerin C=N-OH grubu π elektronlarını C=O grubuna göre daha

kolay yönlendirir. Bu nedenle oksim grubuna sahip olmayan bu maddenin bakır metalini hiçbir pH'da çekmemesi böyle olduğunu göstermektedir. Sonuçlar Ekler kısmında Grafik1 de değerlendirilmiştir.

Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime'in sonuçlarına baktığımızda oksim gruplarının olması nedeniyle bakır metalini pH=3'den sonra %100 oranda çekmesi normaldir. Kobalt ve nikel katyonlarının ise pH= 2.5'dan sonra %100 ekstraksiyona uğraması normal bir sonuçtur. Fakat demir'in pH=1'den itibaren ekstraksiyonunun %100 olması ilginçtir (Ekler – Grafik 2).

Diğer bir oksim türeviden olan N,N'-bis(2- etil benzoat)diaminoglioksim'in sonuçlarında demir dışında diğer metallerin ekstraksiyon oranlarının pH=2.5'dan sonra arttığı sonucu beklenebilir bir sonuçtur. Fakat yine demirin pH=2'de tek başına ekstrakte edildiği 2.5'dan sonra maximum ekstraksiyona ulaşması ilginçtir (Ekler-Grafik 3).

Demir ile ilgili sonuçların yapılan literatür^{12,72,73} araştırması sonucu çok düşük pH'larda ekstraksiyona uğraması(0-2 arası) yaptığımız çalışma ile benzerlik arz etmektedir. Bazı çalışmalarda ^{61,70,71} ise pH aralığının 2.5'dan sonra seçilmiş olması ve bu pH'dan itibaren artış gösterdiği ve bu sonucun organik fazdaki maddeye bağlandığı fakat bu pH'dan itibaren pH'nın artmasıyla ekstraksiyon oranının artması organik fazdaki maddeyle mi yoksa pH'ın artmasıyla Fe(OH)₃'ün oluşması ve bu şekilde mi organik faza geçtiği tartışma konusudur. Bu maddelerin pH=2'ye kadar demiri ekstrakte ettiği, bundan sonra ekstraksiyonun madde tarafından alınmadığı Fe(OH)₃ şeklinde organik faza geçebileceği sonucuna varılabilir.

Sonuç olarak; demir katyonunun düşük pH'da tek başına ekstrakte edilebilmesi diğer metaller göre üstünlük göstermektedir. Bu sonuç, demirin pH ve madde organik fazdaki madde türüne göre metal katyon karışımları içinden çekilebilmesi, yumuşak çelik analizlerinde, demir filizlerinin ayrılmasında ve ilaç bitkilerinden demirin ekstrakte edilmesi gibi birçok konuda uygulama alanına sahip olduğu gösterilmiştir.

5.EKLER

Tablo 1: A.A.S İle Yapılan Analizlerin %Ekstraksiyon Değerleri.

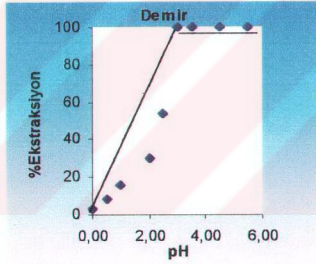
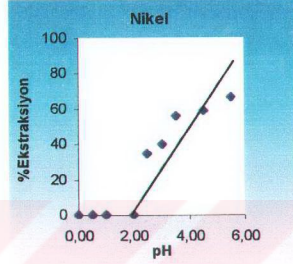
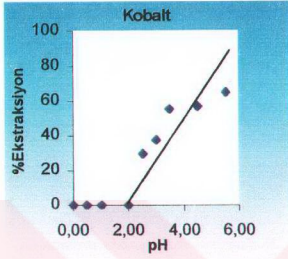
Analiz değerleri deneylerin 5 kez tekrarlanması sonucu yazılmış olup standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.

LİGAND	pH									METALLER
	0	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.5	5.5	
Bis (Δ^2 -imidazolinyl)	0	0	0	0	30 (2)	38 (2)	55 (2)	57 (2)	65 (1)	Co ²⁺
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Cu ²⁺
	0	0	0	0	35 (1)	40 (1)	56 (1)	59 (1)	67 (1)	Ni ²⁺
	3 (1)	8 (1)	16 (2)	30 (1)	54 (2)	100	100	100	100	Fe ³⁺
Bis (Δ^2 -imidazolinyl) -5,5'-dioxime	0	0	0	0	90 (1)	100	100	100	100	Co ²⁺
	0	0	0	0	0	90 (1)	100	100	100	Cu ²⁺
	0	0	0	0	92 (1)	100	100	100	100	Ni ²⁺
	5 (1)	55 (1)	100	100	100	100	100	100	100	Fe ³⁺
N,N'-bis(2etilbenzoat) diaminoglikosim	0	0	0	0	30 (1)	60 (1)	65 (2)	68 (1)	70 (2)	Co ²⁺
	0	0	0	0	10 (2)	13 (2)	17 (1)	55 (1)	96 (1)	Cu ²⁺
	0	0	0	0	21 (1)	30 (1)	35 (2)	40 (2)	48 (2)	Ni ²⁺
	2 (1)	7 (1)	10 (2)	20 (1)	30 (1)	97 (2)	100	100	100	Fe ³⁺

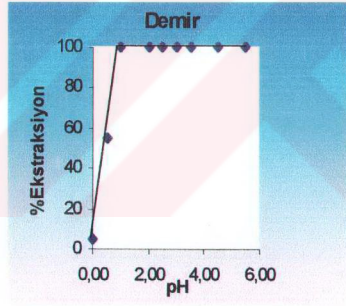
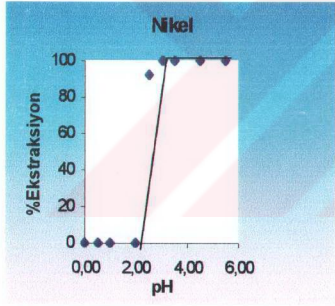
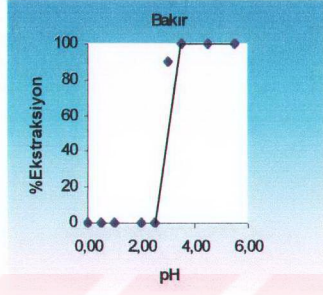
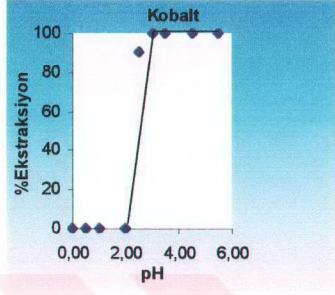
H₂O / CHCl₃ =10/10 (V/V)

Sulu faz(Metal nitrat) = 1.10⁻³ M. Organik faz,kloroform(Ligand) = 1.10⁻³ M, 1 saat, 25°C

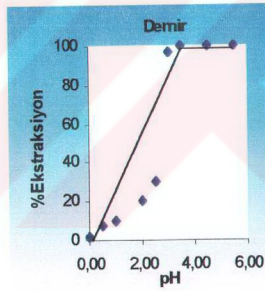
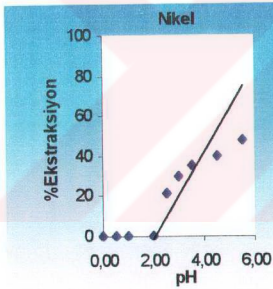
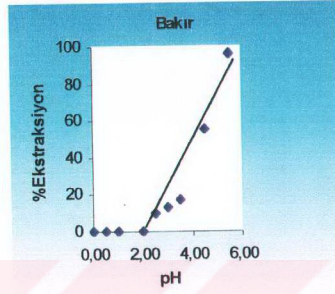
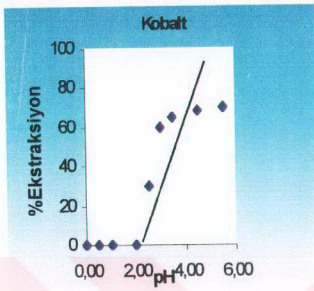
Grafik 1: Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl) ile yapılan ekstraksiyon sonuçlarının grafikte değerlendirilmesi.



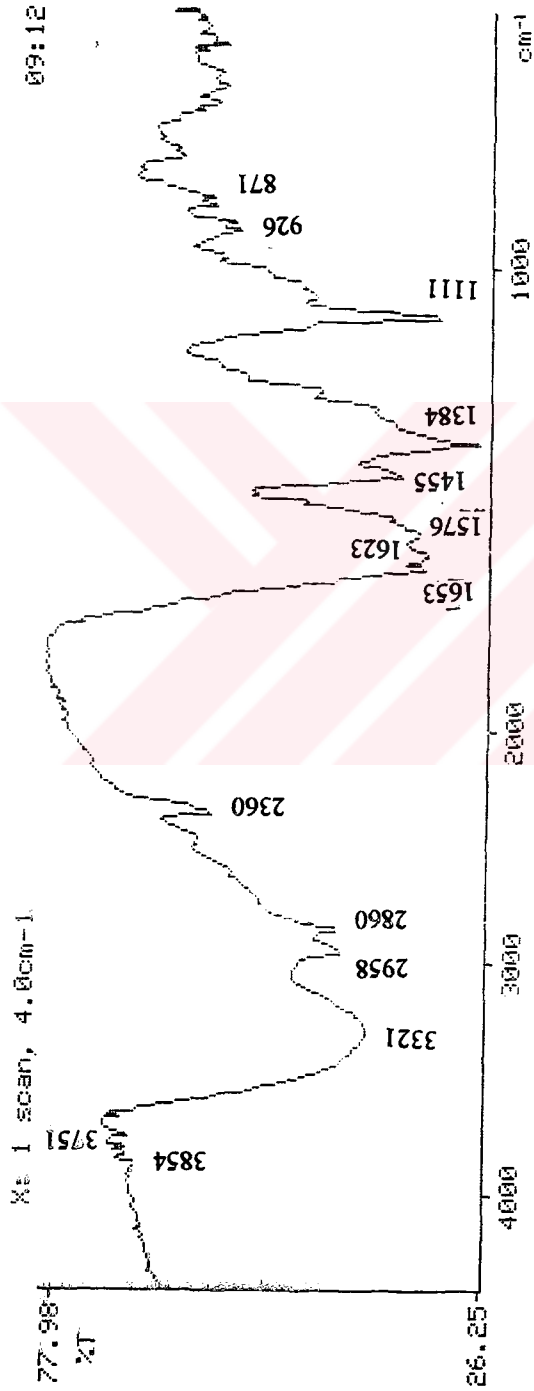
Grafik 2: Bis(Δ^2 -2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime ile yapılan ekstraksiyon sonuçlarının grafikte değerlendirilmesi.



Grafik 3 : N,N'-bis(2- etil benzoat) diaminogliksim ile yapılan ekstraksiyon sonuçlarının grafikte değerlendirilmesi.



Grafik 4: N,N^I-bis[N-(2-etilmorfolin)]diaminogliksim ile yapılan bakır kompleksinin IR Spektrumu



6. KAYNAKLAR

1. BEKAROĞLU, Ö., 1972. "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İST.
2. "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs", Chem. and Eng., News April 19, 36, 1982.
3. TSCHUGAFF, L., 1907. "Cobaltidioxime(II). Communication on Complex Compounds", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 3498.
4. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J., 1966. "Alkylcobaloximes and Their Relation to Alkylcobalamines", J. Am. Chem. Soc., 88, 3738.
5. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J., 1967. "On Hydroxyalkylcobaloximes and Their Mechanism of a Cobamide Dependent Diol Dehdrase", J. Am. Chem. Soc., 89, 143-147.
6. SCHRAUZER, G.N., and WINDGASSEN, R.J. 1967. "Cobalamin Model Compounds. Preparation and Reactions of Substitued Alkyl- and Alkenyl-cobaloximes and Biochemical Implications", J. Am. Chem. Soc., 89, 1999.
7. BEKAROĞLU, Ö., 1974. "Reactions and Mechanism of Complex Formations and Rearrangement from "Cobaloxime" with New Ligands", Chemical. Acta, Turcica, 2, 17-28.
8. TAN, N., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene-Dione Dioxime and Comparison with B12 Model Comounds", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 667.
9. GÖK, Y., and ÖZCAN, E., 1991. "Synthesis and characterization of 2,3-bis(hdroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), cadmium(II) and cobalt(III) complexes", Transition Met. Chem., 16, 393-396 ,
10. SHİNKAI, S., and NAGASAKİ, T., 1991. "Synthesis and Solvent Extraction Studies of Novel Calixarene-based Uranophiles Bearing Hydroxamic Groups", J. Chem. Soc. Perkin Trans.2., 1, 1063-1066

11. CHANDRAVANSHI, B.S., and JUHAR, T., 1996. "Extraction and spectrophotometric Determination of Uranium(VI) with N-Phenylcinnamohydroxamic acid", *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, 210, 171-181
12. JAYACHANDRAN, J., and DHADKE, P.M., 1997. "Liquid-Liquid extraction separation of iron(III) with 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester", *Talanta.*, 44, 1285-1290.
13. BARAHAT, S.A., RUSAN, M., and BURNS, T., 1997. "Spectrophotometric determination of cobalt by extraction of benzyl tri butyl ammonium tetra thiocynato cobaltate(II)" *Analytica Chimica Acta.*, 355, 163-166
14. MAHMOUD, H.H.M., NAKAMURA, S., and AKIBA, K., 1997. "Separation of Molybdenum(VI) and Uranium(VI) through supported liquid membrane containing α -hydroxy oxime as a mobile carrier", *Analytical Science.*, 13, 149-152.
15. TEJAM, A.B., and THAKKAR, M.N., 1997. "Extractive Spectrophotometric determination of Co(II) at trace level using 1-phenyl-1,2-propandione dioxime", *Indian J. Of Chemistry.*, 36, 1008-1009.
16. ARGEKAR, A.P. and SHETTY, A.K. , 1997. "Extraction of Manganese(II) with bis(2,4,4-Trymethylpentyl) Mono thiophosphinic acid and Its spectrophotometric Determination With Formaldoxime" , *Analytical Sciences.*, 13, 131-135
17. QIAN, J. , XUE, HB., SIGG, L., and ALBRECHT , A., 1998 "Complexation of Cobalt by Natural In Fresh-Water " *Environmental science & Technology* 32, 2043-2050
18. JADHAN, S.B., UTEKAR, S.S., KULKARNI, A.J., and VARADARAJAN; A., MALVE, S.P., 1998. "Benzeneacetaldehyde-4- Hydroxy-Alpha-Oxo- Aldoxime as a new Analytical Reagent for the Spectrophotometric Determination of Cobalt", *TALANTA* , 46, 1425-1432
19. RUE, E.L., and BRULAND, K.W., 1995. "Complexation of iron(III) by Natural Organic Ligands In The Central North Pacific As Determined By a New Competitive Ligand Equilibrium Adsorptive Cathodic Stripping Voltametric Method", *MARINE Chemistry.*, 50, 117-138

20. PAPAFILE, M. A., KLEINSTEIN, A. and MACOVEI, 1956. "The Colorimetric determination of Copper with diphenyldi-o-tolyl-oxamidine", *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi, Sect. I(N.S.)* 2, 241-50.
21. SMITH, P.A.S., 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol. 2, 29-68, New York.
22. NESMEYANOV, A.N., and NESMEYANOV, N.A., 1974. "Fundamentals of Organic Chemistry, Vol. 2, 166, Moskow Mir Published (1976).
23. BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2,(1), 41-50.
24. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "A Novel Dithioferrocenophane with a vic-Dioxime Moiety in The Bridging Chain, *Journal of Organometallic Chemistry*, 319, 197-199.
25. GÖK, Y., and BEKAROĞLU, Ö., 1982. "The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes", *Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem.*, 12, 889.
26. CHAKRAVORTY, A., 1974. "Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", *Coor. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
27. SERIN, S., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)-imidazoline", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 496, 192.
28. AVRAM, M., and MATEESCU, GhD., 1972. "Infrared Spectroscopy", New York, Willey-Interscience,
29. PATA, S., 1970. "The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond", 386 London.
29. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1982. "The Synthesis and Complex Formation of 5,6- Dhidrocyclopent (F,G) Acenophylene-1,2-Dione Dioxime", *Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem.*, 12, 889.

30. İREZ, G., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino-, Diamino-glyoximes", *Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem.*, 13, 781.
31. GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown-5])-diaminoglyoxime and its Complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO₂(VI)", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2537.
32. KARADENİZ, K., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex of Four New Macrocyclic vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1029.
33. BANK, C., and BEKAROĞLU, Ö., 1983. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocylododecine", *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13, 1047-1058.
34. KOÇAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1984. "Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI)", *Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem.*, 14, 689-701.
35. KOÇAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1985. "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoxime", *Synth. React., Inorg. Met-Org. Chem.*, 15, 479.
36. UÇAN, H. I. and MİRZAOĞLU, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437.
37. AHSEN, V and BEKAROĞLU, Ö, 1985. "Synthesis of 1,3-diphenylamine-4,5-bis(hydroximino)imidazolyne and its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Copper(II), Palladium(II) and Uranil(VI)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, 61
38. ÖZCAN, E., and MİRZAOĞLU, R., 1988. "Synthesis of four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Palladium(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18, 559-574.

39. DEVECİ, M. A., HOSSEİNZADEH, A. and İREZ, G., 1991. "Synthesis of Four new Substituted Bis(diaminoglyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1073.
40. KARATAŞ, İ., UÇAN, H.İ., and İREZ, G., 1992. "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Chimica Acta Turcica*, 20, 167.
41. KARATAŞ, İ., İREZ, G., SEZGİN, M., UÇAN, H.İ., and BEDÜK, A. D., 1991. "The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
42. HOSSEİNZADEH, A. and İREZ, G., 1991. "Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 301.
43. GÖK, Y., and A. DEMİRBAŞ, 1989. "The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo [e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9-Tetrahydrocyclododecine", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 19, 681.
44. AHSEN, V., GÖKÇELİ, F., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of SS'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])dithioglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II) and Platinum(IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827.
45. AHSEN, V., GÜREK, A., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1990. "Synthesis of a 13-Membered Macrocyclic Tetrathiadioxime and its Mono- and Tri-nuclear Complexes with Tetrahedrally Co-ordinated Palladium(II), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 5.
46. GÖK, Y., ERTEPINAR, H., and YILDIZ, S. Z., 1990. "The Spectroscopic Investigation of amphi-, anti- Isomerism and Interconversion in a Novel vic-Dioxime and its Complexes, *Spectroscopy Letters*, 23(6), 713-725.
47. MERCİMEK, B., ve ÖZCAN, E., 1990. "Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin Spektroskopik Metodla İncelenmesi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı*. 2(1), 231-237.
48. KARATAŞ, İ., and İREZ, G., 1993. "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes With Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts", *Macromolecular Reports*, A30(suppl, 3&4), 241-249.

49. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1986. "Synthesis of Diferrocenylglyoxime and Some of its Transition Metal Complexes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 317, 301-306.
50. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 333, 383-385.
51. ERTAŞ, M., AHSEN, V., GÜL, A., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of novel [10]ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of nickel(II) Complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 335, 105-108.
52. ERTAŞ, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. "Synthesis of Bis(ferrocenylamino)glyoxime and its Nickel(II) Complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 333, 383-385.
53. BURGER, K., RUFFF, I., RUFF, F., 1965. "Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of The Dimethylglyoxime Complexes of Transition Metals", *J. Inorg. Chem.*, 27, 179.
54. CATON, J.E., and BANKS, C.V., 1967. "Hydrogen Bonding in some Copper(II) and Nickel(II) vic-Dioximes", *J. Inorg. Chem.*, 6, 1670.
55. PANJA, P.K., BALAS, S., PAL, C., 1991. "Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", *J of Molecular Structure*, 249, 277.
56. BURGER, K., 1973. "Coordination Chemistry Experimental Methods", London Butter Worths, 122, London.
57. GÖK, Y., 1981. "Yeni α -Dioksim sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
58. BRITZINGER, H. and TITZMANN, R., 1952. "Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 85, 345.
59. GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J.M., and FROMMELD, H.D., 1965. "Dicyan-di-N-oxyd", *Ann. Chem.*, 687, 191.
60. KARATAŞ, İ., and TÜZÜN, C., 1989. "Terephthalohydrximoyl Chloride", *Org. Prep. Proced. Int.*, 21(4), 517.

61. ALPOĞUZ, K.H., 1997. “Kaliksarenlerin Sentezi, Özellikleri, Metal Katyon Ekstraksiyonlarında Kullanımı” Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli
62. SKOOG, D., and DONALD, M., 1996. “Fundamentals of Analytical Chemistry”.
63. Morrison, G.H. and FREISER, H. “Solvent Extraction Analytical Chemistry, New York; Wiley, 1997
64. DE., A.K., Khopar, S.M. and CHALMERS, R.A. Solvent Extraction Of Metals New York: Van Nostrand, 1970
65. SANDELL, E.B., and ONISHI, H. Calorimetric Determination Of Traces Of Metals, 4th ., New York: Interscience. 1978
66. MERCİMEK, B., 1994. “Oksamidinlerin Vic-Dioksimli Türevlerinin Sentezi Ve Geçiş Metalleri İle Komplekslerin İncelenmesi” Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
67. MERCİMEK, B., UĞUR A., ÖZLER. M.A., and ŞAHİN N., 2000 “Antymicrobial Effects Of Bis(Δ^2 -2-İmidazoliny)-5,5¹-Dioksime And İts Mono And Tri-Nuclear Complexes”, Transition Metal Chemistry, 25, 421-425.
68. GÜP R., Doktora çalışması , Selçuk Üniversitesi, KONYA
69. PEDERSON, C.S., Fed. Proc.Fed.Am.Soc.Expl.Biol., 27, 1303, (1968)
70. DELİGÖZ, h., TAVASLI , M.,and YILMAZ, M., 1994. “ Selctive Extraction Of Fe⁺³ By a Polymeric Calix [4] Arene” , J.Polymer Sci., Part A, Polym. Chem., 32,2961-2963
71. YILMAZ Z., and DELİGÖZ H. ,1996. “Selctive Extraction Of Fe⁺³ Cation By Calixarene-Based Cyclic Ligands” , Separation Science And Technology , 31(17), 2395-2402
72. ASGEDOM.G., and CHANDRAVANSI, B.S., 1996. “Extraction And Spectropfotometric Determination Of Iron (III) With N¹ -Hydroxy-N;N²-Difenylbenzamidine And Thiocyanate”, Annalidi Chimica 86,485-494
73. SAHU, R. SONDHI, S.M., and GUPTA, B., 1996. “1-(2¹-Amino Aryl) -4,4,6-Trimethyl-1,4,5,6- tetrahydro-6-hydroxy pyrimidine -2(BH) THİONE (HTP) as a ligand for the extraction and spectrophotometric determination of Fe(III)” , Revue Roumaine de chimie, 41(9-10), 695-701

74. DELİGÖZ, H., 1994. “Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Selçuk üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, KONYA.
75. BROTHERTON, T.K., and LYNN, J.W., 1959. “The Synthesis and Chemistry of Cyanogen”, Chemical Rev., 65, 841.
76. WOODBURN, H. M., and Q’GEEN, R. C., 1952. “The Rection of Cyanogen with Organic Compounds VI. Ethylenediamine and its Alkyl derivatives”, J. Org. Chem., 17, 1235.
77. WOODBURN, H. M., FİSHER, J.R., 1957. “The Rection of Cyanogen with Organic Compounds X. Aliphatic and Aromatic Diamines”, J. Org. Chem., 22, 895.

8. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Mustafa TEKE

Doğum Yeri : Konya

Doğum Yılı : 1974

Medeni Hali : Bekar

EĞİTİM VE AKADEMİK BİLGİLER

Lise : 1988-1991

Lisans : 1992-1996

Yabancı Dil: İngilizce

MESLEKİ BİLGİLER

19 - 19 : 1996 – (Araştırma Görevliliği)